

## **BREVET D'INVENTION**

---

**INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**

---

### **PROCÉDÉ DE COPRODUCTION DE PARAXYLÈNE ET DE STYRENE**

**Invention de Luc WOLFF, Philibert LEFLAIVE, Alain METHIVIER**

#### **ABRÉGÉ DESCRIPTIF**

On décrit un procédé de coproduction de paraxylène et de styrène à partir d'une charge (1) d'hydrocarbures contenant des xylènes et de l'éthylbenzène, le procédé comprenant la succession d'étapes suivantes :

- une étape de séparation de la charge en lit mobile simulé dans une colonne d'adsorption (6) contenant des lits d'un adsorbant, de laquelle on soutire un extrait riche en para xylène (7a) à au moins 99,7% de pureté, et au moins un raffinat (7b) contenant l'éthylbenzène, l'ortho xylène, le métaxylène, et du paraxylène en très faible quantité.
- une étape de déshydrogénation (10) de l'éthylbenzène contenu dans le raffinat (7b), en styrène,
- au moins une étape de séparation primaire du flux (11) issu de l'étape de déshydrogénation (10), permettant d'éliminer les sous-produits,
- une étape de séparation du mélange purifié (18) issu du flux (11), contenant du styrène, de l'éthylbenzène non converti, du métaxylène et de l'ortho xylène, de laquelle on soutire un flux (21a) riche en styrène à au moins 99,8% de pureté, et un flux (21b) contenant l'éthylbenzène non converti, le métaxylène, et l'ortho xylène,
- et une étape d'isomérisation du flux (21b), l'effluent étant recyclé à la colonne d'adsorption (6).

Figure 1 à publier.

### Arrière plan technologique:

L'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et de styrène à un haut niveau de pureté à partir d'un flux contenant principalement des composés aromatiques à huit atomes de carbone.

La production de paraxylène de haute pureté par séparation par adsorption est bien connue de l'art antérieur. Le marché du paraxylène s'est largement développé, ses débouchés étant principalement les productions d'acide téréphtalique, d'anhydride phtalique et de résines polyéthylène téréphtalate. L'arrière plan technologique décrivant la production de paraxylène à très haute pureté est illustré dans le brevet européen EP-A-531 191 de la Demanderesse.

Par ailleurs, le marché du styrène s'est également largement développé puisque le styrène est utilisé comme monomère pour la synthèse du polystyrène (PS), et comme copolymère dans les synthèses de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et du styrène-butadiène (SBR).

La production et la purification du styrène à un niveau de pureté, conforme aux spécifications du marché (> 99,8 % poids), fait l'objet de plusieurs brevets. La majorité d'entre eux font état de procédés en trois étapes :

- Une étape d'alkylation de l'éthylène sur le benzène afin de produire l'éthylbenzène,
- Une étape de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène
- Une étape de purification du produit sortant de l'unité de déshydrogénation afin de produire un flux composé essentiellement de styrène pur, et un flux composé essentiellement d'éthylbenzène qui est recyclé dans l'unité de déshydrogénation.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique US 6 031 143 présente une adaptation du schéma précédent dans lequel l'éthylène utilisé pour l'alkylation est coproduit avec le styrène dans l'unité de déshydrogénation à partir d'éthane, le dit éthylène étant ensuite séparé par distillation et recyclé à l'unité d'alkylation. L'étape de séparation est constituée d'un système de distillation.

La demande de brevet WO 9718034 fait état d'un ensemble de catalyseurs capables de réaliser la déshydrogénation d'alkyl aromatiques afin de produire des aromatiques insaturés.

En fait, l'étape de déshydrogénation et la variété des catalyseurs pouvant réaliser  
5 cette réaction sont bien connus. De nombreux efforts de recherche ont été faits pour rendre cette étape de déshydrogénation plus économique, le coût énergétique de la déshydrogénation, réaction endothermique, étant important. Ainsi, les brevets des Etats-Unis d'Amérique US 4 628 136 (correspondant au brevet européen EP0226064) et US 4 774 378 (correspondant au brevet européen EP0238400)  
10 exposent des procédés de production du styrène avec une adaptation importante de l'étape de déshydrogénation puisque cette dernière est conduite en présence de vapeur d'eau.

Dans le brevet US 4 628 136, le mélange de vapeur d'eau et d'éthylbenzène, qui entre avec de la vapeur d'eau pure dans le réacteur de déshydrogénation, est  
15 successivement chauffé par récupération de la chaleur du condenseur de la colonne à distiller servant à séparer le styrène de l'éthylbenzène, puis par récupération de la chaleur de l'effluent de la réaction de déshydrogénation.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US 4 774 378, on expose un procédé comportant trois réacteurs de déshydrogénation, la vapeur d'eau servant d'abord à  
20 chauffer les effluents réactionnels des deux derniers réacteurs avant d'être mélangée à l'éthylbenzène à l'entrée du premier réacteur de déshydrogénation.

Parallèlement à ces procédés de base où l'on produit le styrène directement, il existe un certain nombre de brevets décrivant la récupération de styrène ou d'éthylbenzène en tant que sous-produits formés au cours d'autres réactions.

25 Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique US 5 877 385 présente plusieurs schémas de procédés d'extraction et/ou de production et de purification du styrène contenu dans certains flux générés par le raffinage du pétrole, la pétrochimie (essences de pyrolyse) ou bien encore le traitement du gaz naturel. Ces flux contiennent directement le styrène ou bien l'intermédiaire y conduisant c'est à dire  
30 l'éthylbenzène.

Les techniques de purification décrites sont diverses et s'étendent de la distillation simple, la distillation azéotropique ou extractive, l'extraction liquide-liquide, la

formation de complexe chimique, la séparation membranaire à la combinaison de plusieurs de ces techniques.

Une technique particulière de production de styrène est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US 5 877 385. Il s'agit d'un procédé de production de styrène à partir de la coupe C8 d'un reforming contenant l'éthylbenzène, l'ortho-, le méta- et le para-xylène et substantiellement exempt de styrène. Ce procédé comprend :

- un splitter (colonne de distillation) permettant de produire un flux de tête riche en éthylbenzène contenant une partie de méta- et de para-xylène et un flux de queue contenant l'orthoxylène et le complément en méta- et para-xylène;
- le dit flux de tête est ensuite envoyé dans une unité de déshydrogénation permettant de convertir au moins une partie de l'éthylbenzène en styrène;
- le flux sortant de l'unité de déshydrogénation est alors envoyé dans un ensemble d'unités de purification du styrène comprenant une colonne de distillation extractive mise en œuvre avec un solvant, de préférence choisi parmi l'eau ou le sulfolane, une étape de stripping permettant de récupérer le dit solvant, et une colonne de purification du styrène.

Ce brevet est centré sur la production de styrène à haute pureté, mais ne décrit aucune co-production de para xylène.

D'autres brevets plus spécifiques à la purification du styrène à partir de charges d'hydrocarbures aromatiques en C8 ont été présentés dans l'art antérieur.

Un procédé d'extraction liquide-liquide est notamment décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US 4 031 153 . Ce brevet décrit une séparation du styrène des isomères du xylène (ortho, méta et para) et de l'éthylbenzène, contenus en mélange dans les essences de pyrolyse en sortie de vapocraqueur par exemple, en deux étapes : une première étape comprenant deux fractionneurs (qui sont en fait des colonnes à distiller), disposés en série, le premier permettant d'éliminer l'éthylbenzène, le para- et le méta-xylène en tête, l'orthoxylène et le styrène étant soutiré en fond, et le second permettant d'éliminer en fond les composés lourds à 9 atomes de carbone et plus; et une deuxième étape comprenant un extracteur

liquide-liquide. le solvant employé est le succinonitrile qui est ensuite récupéré au cours d'une étape de stripping.

D'autres techniques de purification du styrène par distillation extractive sont décrites dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique US 4 959 128 et US 4 966 656. Ces  
5 techniques reposent sur l'utilisation de composés plus ou moins complexes en tant qu'agent d'extraction.

Pour le brevet US 4 959 128 qui décrit la séparation du styrène de l'éthylbenzène, citons les produits organiques nitrés tels que l'adiponitrile, le méthyl-glutaronitrile ou encore le nitrobenzène.

10 Le brevet US 4 966 656 expose une technique de séparation du styrène de l'éthylbenzène ou de l'orthoxylène par distillation extractive ou azéotropique en utilisant des esters tels que l'isovalérate d'éthyl, le caproate de propyl, le propionate de butyl ou bien le formate d'hexyle.

Le brevet US 6 096 941 décrit différents schémas de purification du flux issu d'une  
15 unité de déshydrogénation d'éthylbenzène. Il décrit également des innovations technologiques concernant les différentes colonnes à distiller (fond de colonne, distributeur de liquide). Bien que l'invention permette de réduire notablement les diamètres des colonnes, on note cependant que, quel que soit le schéma proposé, il est nécessaire d'utiliser deux colonnes à distiller et le plus souvent trois (en plus de  
20 la première colonne du complexe de purification qui sert à la séparation du couple benzène/toluène du mélange styrène/éthylbenzène/xylènes). Toutes ces colonnes sont de plus opérées sous vide afin d'éviter toute polymérisation indésirable du styrène.

Deux brevets japonais JP 02138137 et JP 03020229 exposent respectivement une  
25 séparation du styrène de la coupe C8 aromatique par adsorption sur un adsorbant zéolithique type faujasite, et un procédé de production du styrène comprenant une étape de distillation permettant d'obtenir de l'éthylbenzène à 80 % massique, une étape de déshydrogénation de l'éthylbenzène et une étape de séparation du styrène par adsorption sur une faujasite, dopée par un cation métallique monovalent. Dans  
30 ces deux brevets, il n'est pas question d'une co-production de paraxylène à haut niveau de pureté, aucune information n'étant donnée sur la qualité des produits obtenus.

Au vu de l'art antérieur, il n'existe donc pas à notre connaissance de technique permettant de coproduire le paraxylène avec une pureté d'au moins 99,7 % poids, et du styrène avec une pureté d'au moins 99,8 % poids. La présence très fréquente d'éthylbenzène dans la charge entrante dans une boucle de production de paraxylène permet de disposer de l'intermédiaire précédent immédiatement le styrène, c'est à dire l'éthylbenzène, lorsque le styrène est précisément produit par déshydrogénation de l'éthylbenzène.

La présente invention a pour objet de montrer comment en intégrant la production de styrène à une boucle de production de paraxylène, on réalise une synergie très importante permettant de simplifier le schéma de fabrication du styrène, notamment parce que l'étape d'alkylation du benzène n'est plus nécessaire. Le procédé selon l'invention permet également d'optimiser la marche de l'unité d'isomérisation des xylènes et de rendre plus aisée la marche de l'unité de séparation de paraxylène en diminuant sensiblement la quantité d'éthylbenzène entrant.

#### Présentation sommaire de l'invention:

L'objet de l'invention est un nouveau procédé de coproduction de paraxylène et de styrène à très haut niveau de pureté, à partir d'une charge d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures C8 aromatiques, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9 et C10 (la notation Cn désignant une coupe comprenant essentiellement des hydrocarbures à n atomes de carbone). Le paraxylène est obtenu à une pureté d'au moins 99,7 % poids et le styrène est obtenu à une pureté d'au moins 99,8 % poids.

Le procédé est caractérisé par l'utilisation d'au moins une colonne chromatographique ou colonne d'adsorption travaillant en lit mobile simulé et permettant l'extraction du paraxylène, l'extraction du styrène pouvant être assurée par au moins une seconde colonne chromatographique, mais également par toute autre technique choisie parmi la distillation simple, la distillation azéotropique ou extractive, l'extraction liquide-liquide, la formation de complexe chimique, la

séparation membranaire, la séparation par adsorption ou une combinaison quelconque de plusieurs de ces techniques.

Dans la suite du texte, on décrit avantageusement le procédé dans une variante caractérisée par le fait que la séparation du styrène est réalisée à l'aide d'au moins

5 une colonne chromatographique travaillant en lit mobile simulé. On parlera d'étape pour désigner une ou un groupe d'opérations similaires effectuées sur un flux en un certain point du procédé. On décrira le procédé dans ses différentes étapes prises dans l'ordre d'écoulement des flux ou produits, et on parlera de première colonne de séparation par adsorption pour désigner la colonne d'adsorption en lit mobile simulé  
10 de laquelle est extrait le paraxylène, et de deuxième colonne de séparation par adsorption pour désigner la colonne d'adsorption en lit mobile simulé de laquelle est extrait le styrène. Plus simplement, dans la suite du texte on parlera de première colonne de séparation et de seconde colonne de séparation.

15 Plus généralement, l'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et de styrène à haute pureté, à partir d'une charge contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9-C10, le procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- Une étape de distillation de la charge (1) réalisée dans une colonne de distillation  
20 (2), permettant de séparer les xylènes, d'où l'on soutire en tête un flux (3) comprenant la majeure partie du métaxylène, du paraxylène, de l'éthylbenzène et au moins une partie de l'orthoxylène, et d'où l'on soutire en fond un flux (4) contenant les hydrocarbures en C9-C10, et la partie restante de l'orthoxylène.
- Une étape d'adsorption du flux de tête (3) dans au moins une première colonne  
25 d'adsorption (6) fonctionnant en lit mobile simulé et contenant une pluralité de lits d'un adsorbant, de préférence interconnectés en boucle fermée, et ayant une sélectivité différente pour le paraxylène, l'éthylbenzène, le métaxylène et l'orthoxylène, ladite colonne comprenant au moins quatre zones de fonctionnement : une zone 1 de désorption du paraxylène comprise entre  
30 l'injection d'un désorbant (5) et le prélèvement d'un extrait (7a), une zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène comprise entre le prélèvement de l'extrait (7a) et l'injection de la charge d'adsorption (3), une zone

3 d'adsorption du paraxylène, comprise entre l'injection de la charge (3) et le soutirage d'un raffinat (7b) et une zone 4 comprise entre le soutirage de raffinat (7b) et l'injection de désorbant (5).

- Une étape de distillation de l'extrait (7a) réalisée dans au moins une colonne de distillation (8a), on soutire de la colonne (8a) du paraxylène (9a) pur de préférence à au moins 99,7% poids de pureté, et on soutire de la colonne du désorbant que l'on recycle au moins en partie dans la première colonne d'adsorption.
- Une étape de distillation du raffinat (7b) dans au moins une colonne de distillation (8b) et l'on soutire de la colonne, d'une part du désorbant que l'on recycle en partie au moins dans la première colonne d'adsorption, et d'autre part un raffinat distillé (9b) contenant du métaxylène, de l'orthoxyène et de l'éthylbenzène.
- Une étape de déshydrogénation du raffinat distillé comprenant l'éthylbenzène en un effluent contenant du styrène, du métaxylène, de l'orthoxyène, de l'éthylbenzène non converti et des sous produits, réalisée dans au moins une zone de déshydrogénation (10), au cours de laquelle au moins 50 % poids de l'éthylbenzène introduit est converti en styrène.
- Au moins une étape d'élimination des sous-produits dans au moins une colonne à distiller afin de produire un mélange (18) contenant une majorité de styrène, d'éthylbenzène, de métaxylène et d'orthoxyène.
- Une étape de séparation du mélange (18), et on soutire en sortie de la dite étape un premier flux (23a) contenant du styrène à au moins 99,8% poids de pureté et un deuxième flux (23b) contenant en majorité du métaxylène et de l'orthoxyène.
- Une étape d'isomérisation (24) du deuxième flux (23b), de préférence en phase liquide, dans au moins une zone d'isomérisation (24), et l'on récupère du paraxylène (25), de l'orthoxyène et du métaxylène que l'on recycle en amont de la colonne de distillation (2) de la charge.

L'invention sera mieux comprise au vu des figures parmi lesquelles :

- la figure 1 représente le schéma du procédé dans sa forme générale,
- la figure 2 représente une variante du schéma général dans laquelle on introduit une nouvelle zone opératoire au niveau de la première colonne de séparation.



Plus précisément, l'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et de styrène à partir d'une charge d'hydrocarbures contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9-C10, le procédé comprenant

5 successivement les étapes suivantes selon le schéma présenté sur la figure 1 :

- Une étape de distillation de la charge (1) réalisée dans une colonne de distillation (2), permettant de séparer les xylènes, d'où l'on soutire en tête un flux (3) comprenant la majeure partie du métaxylène, du paraxylène, de l'éthylbenzène et au moins une partie de l'orthoxylène, et d'où l'on soutire en fond un flux (4)
- 10 contenant les hydrocarbures en C9-C10, et la partie restante de l'orthoxylène ;
- Une étape d'adsorption du mélange de tête (3) réalisée dans au moins une première colonne d'adsorption (6) fonctionnant en lit mobile simulé contenant une pluralité de lits d'un adsorbant, de préférence interconnectés en boucle fermée et ayant une sélectivité différente pour le paraxylène, l'éthylbenzène, le métaxylène
- 15 et l'orthoxylène, ladite colonne comprenant au moins quatre zones délimitées d'une part par les injections du mélange (3) constituant la charge d'adsorption et du désorbant (5), et d'autre part par les soutirages d'un extrait (7a) contenant du paraxylène, et d'au moins un raffinat (7b) contenant de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène. La zone 1 de désorption du paraxylène est
- 20 comprise entre l'injection du désorbant (5) et le prélèvement de l'extrait (7a). La zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène est comprise entre le prélèvement de l'extrait (7a) et l'injection de la charge d'adsorption (3). La zone 3 d'adsorption du paraxylène, est comprise entre l'injection de la charge (3) et le soutirage du raffinat (7b). La zone 4 est comprise
- 25 entre le soutirage de raffinat (7b) et l'injection de désorbant (5) ;
- Une étape de séparation des flux (7a) et (7b) réalisée au moyen de deux colonnes de distillations (8a) et (8b) alimentées respectivement par les soutirages (7a) et (7b) et permettant d'éliminer sensiblement tout le désorbant en fond de colonne par exemple. On soutire en tête de la colonne (8a) du paraxylène (9a) à
- 30 au moins 99,7% poids de pureté, et on soutire en tête de la colonne (8b) un raffinat distillé (9b) contenant du métaxylène, de l'orthoxylène, de l'éthylbenzène

et un peu de paraxylène. Le désorbant (5) est récupéré en fond des colonnes 8a et 8b et est renvoyé dans la colonne d'adsorption (6) .

- Une étape de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène au cours de laquelle au moins 50%, avantageusement au moins 65% poids, de l'éthylbenzène introduit par le flux (9b) est converti en styrène, réalisée dans un réacteur de déshydrogénation (10).
- Une étape de séparation qui permet de traiter le flux (11), issu de l'étape de déshydrogénation précédente. Le flux (11) comprend une majorité de styrène, de l'éthylbenzène, du métaxylène, de l'orthoxylène, du paraxylène en très petite quantité, et d'autres sous-produits en très petite quantité tels que toluène, benzène, éthylène, éthane, méthane et hydrogène. Cette étape de séparation est caractérisée par l'utilisation d'au moins une colonne à distiller. Par exemple, on refroidit le flux (11) dans un échangeur (12) et on envoie le flux (11) refroidi dans un séparateur (13) d'où sont extraits en fond les produits condensables (15), essentiellement du styrène, de l'éthylbenzène, du métaxylène, du paraxylène et de l'orthoxylène (avec de très faibles quantités de sous-produits benzène et toluène) et en tête les produits légers (14) (éthylène, éthane, méthane et hydrogène). On sépare dans une colonne à distiller (16) les produits condensables (15) afin de récupérer en tête un flux (17) de benzène et toluène et en fond un flux (18) contenant une majorité de styrène, d'éthylbenzène, de métaxylène, d'orthoxylène et de très petite quantité de paraxylène.
- Une étape de séparation du mélange (18) réalisée par exemple dans au moins une deuxième colonne chromatographique (20) travaillant en lit mobile simulé, contenant une pluralité de lits d'un adsorbant, de préférence interconnectés en boucle fermée et ayant une sélectivité différente pour le styrène, l'éthylbenzène, le métaxylène, l'orthoxylène et le paraxylène, ladite colonne (20) comprenant au moins quatre zones délimitées d'une part par des injections du mélange (18) et du désorbant (19), et d'autre part par des soutirages d'un extrait (21a) contenant du styrène de pureté supérieure à 99,8 %, et d'un raffinat (21b) contenant de l'éthylbenzène, du métaxylène, de l'orthoxylène, du paraxylène et du styrène. La première zone, de désorption du styrène, est comprise entre l'injection du désorbant (19) et le prélèvement de l'extrait (21a). La deuxième zone, de

désorption de l'éthylbenzène, du métaxylène, de l'orthoxylène et du paraxylène, est comprise entre le prélèvement de l'extrait (21a) et l'injection de la charge d'adsorption (18). La troisième zone, d'adsorption du styrène, est comprise entre l'injection de la charge (18) et le soutirage du raffinat (21b). La quatrième zone, de  
 5 désorption, est comprise entre le soutirage de raffinat (21b) et l'injection de désorbant (19).

- Une étape de distillation de l'extrait (21a) et du raffinat (21b) réalisée dans deux colonnes de distillations (22a) et (22b) alimentées respectivement par les soutirages (21a) et (21b) de la colonne (20) et permettant d'éliminer sensiblement  
 10 tout le désorbant (19) en fond de colonne par exemple. On soutire en tête de la colonne (22a) du styrène (23a) à au moins 99,8% poids de pureté et on soutire en tête de la colonne (21b) un raffinat distillé (23b) contenant de l'éthylbenzène, du métaxylène, de l'orthoxylène et du paraxylène. Le désorbant (19) est récupéré en fond des colonnes (21a) et (21b) et est renvoyé dans la colonne d'adsorption  
 15 (20).
- Une étape d'isomérisation, dans une unité d'isomérisation (24), du flux (23b) issu de la colonne (22b), réalisée de préférence en phase liquide, est alimentée par le flux (23b) de manière à retransformer les xylènes présents dans le flux (23b) en un flux enrichi en paraxylène (25). Ce flux isomérisé (25) est recyclé en amont (ou  
 20 en aval) de la colonne de distillation (2) de la charge.

Les avantages du procédé selon l'invention sont les suivants :

- La présence d'éthylbenzène dans la coupe C8 aromatique permet de disposer de l'intermédiaire précédent directement le styrène au sens où la possibilité de  
 25 transformer cet éthylbenzène en styrène par déshydrogénation permet de simplifier grandement l'obtention du styrène. Dans la plupart des procédés, le styrène monomère est produit à partir d'éthylbenzène lui même obtenu par alkylation de l'éthylène sur le benzène.
- Le flux (23b) étant essentiellement composé de métaxylène et d'orthoxylène,  
 30 l'isomérisation peut avantageusement être réalisée en phase liquide dans des conditions nettement plus douces qu'une isomérisation en phase gaz qui serait nécessitée par la présence d'éthylbenzène. En effet, la quantité d'éthylbenzène

n'excède pas en général plus de 10% poids de la charge d'isomérisation et de préférence atteint au plus 5% poids de la charge. A titre d'exemple, on donne les conditions opératoires suivantes (brevet français FR 2 792 632) : température inférieure à 300°C, de préférence comprise entre 200 et 260°C, pression inférieure à 4 MPa, de préférence comprise entre 2 et 3 MPa, vitesse spatiale inférieure à 10 h<sup>-1</sup> et de préférence comprise entre 2 et 4 h<sup>-1</sup> et catalyseur de type ZSM5.

- Le flux isomérisé (25) est sensiblement exempt d'éthylbenzène et représente en général entre 60 % et 80 % massique du débit total entrant dans la colonne à distiller (2). La teneur moyenne en éthylbenzène se trouve donc largement abaissée, et la séparation par lit mobile simulé dans l'unité d'adsorption (6) s'en trouve donc facilitée.
- La charge (1) d'alimentation du procédé peut avoir une teneur en alcanes linéaires et ramifiées et en naphthènes inférieure à 1%poids, et avantageusement une teneur en naphthènes inférieure à 0,3 % poids. La charge (1) d'alimentation du procédé contient en général entre 5 et 15 % poids d'éthylbenzène. Elle peut provenir soit d'une unité de transalkylation de C7 et de C9 en xylènes, soit d'une unité de dismutation catalytique de toluène en benzène et xylènes soit d'une unité d'isomérisation d'un fluide contenant de l'éthylbenzène.

Selon un autre mode de réalisation préférée illustré par la figure 2, on pourra optionnellement utiliser une cinquième zone dans l'unité de séparation (6) en soutirant un second raffinat (7c) entre le raffinat (7b) et l'injection de désorbant (5). Ladite unité de séparation (6) est alors caractérisée par les zones de désorption préalablement explicitées, mais aussi avantageusement par une zone 3A d'adsorption du paraxylène comprise entre l'injection de la charge et le soutirage du premier raffinat, une zone 3B d'adsorption de l'éthylbenzène comprise entre le soutirage du premier raffinat et le soutirage du second raffinat, et une zone 4 comprise entre le soutirage du second raffinat et l'injection de désorbant.

La colonne contient alors en général au moins 24 lits, dont au moins 3 lits dans la zone 3B.

Le premier raffinat (7b) se trouve alors enrichi en éthylbenzène.

Il est distillé dans la colonne de distillation (8b) afin d'en éliminer sensiblement tout le désorbant en fond de colonne par exemple. Le flux (9b) soutiré en tête est ensuite envoyé vers l'unité de déshydrogénation (10). Ledit second raffinat (7c) est distillé dans une colonne (8c) afin d'éliminer sensiblement tout le désorbant, le flux  
 5 soutiré en tête (9c) de la colonne (8c) étant sensiblement exempt d'éthylbenzène. Ledit flux (9c) est ensuite dirigé vers l'unité d'isomérisation (24).

Ce mode de réalisation permet de réduire substantiellement la quantité de métaxylène et d'orthoxylène qui jouent le rôle d'inertes (sauf pour l'unité de  
 10 séparation (20)), vis à vis des unités placées en aval, et augmentent inutilement la taille des unités servant à la fabrication et à la purification du styrène. De plus, pour l'unité de séparation (20) du styrène des autres C<sub>8</sub>-aromatiques (xylènes et éthylbenzène), la diminution de la quantité de méta- et d'orthoxylène est bien évidemment un avantage puisqu'elle facilite la séparation et requiert moins de tamis  
 15 d'augmenter la productivité.

Selon un autre mode de réalisation, on peut prévoir une entrée additionnelle d'éthylbenzène provenant par exemple d'une unité d'alkylation de l'éthylène sur le benzène, dans le flux (9b) entrant dans l'unité de déshydrogénation (10).

20

Selon une autre caractéristique du procédé, l'adsorbant utilisé dans la première étape de séparation réalisée dans la colonne (6), peut comprendre une zéolithe X échangée au baryum ou une zéolithe Y échangée au potassium, ou encore une zéolithe Y échangée au baryum et au potassium.

25 Le désorbant préféré pour la première étape de séparation réalisée dans la colonne (6) est le paradiéthylbenzène. Cependant d'autres désorbants tels que le toluène, le paradifluorobenzène ou des diéthylbenzènes en mélange peuvent également convenir.

30 Selon une autre caractéristique de l'invention, le rapport volumique de désorbant sur charge dans la première étape d'adsorption, réalisée dans la colonne (6), peut être compris entre 0,5 et 2,5, et de préférence sera compris entre 1,4 et 1,7.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on peut opérer la première étape d'adsorption à une température généralement comprise entre 20°C et 250°C, de préférence comprise entre 90°C et 210°C, et de manière encore préférée comprise  
5 entre 160°C et 200°C, et sous une pression comprise entre la pression de bulle des xylènes à la température opératoire choisie et 2 MPa.

L'étape de déshydrogénation réalisée dans l'unité (10) pourra être réalisée avec les catalyseurs classiques utilisés pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène. On  
10 pourra utiliser n'importe quel réacteur de déshydrogénation sachant qu'on préférera une mise en œuvre permettant la réduction de la consommation d'énergie en intégrant notamment l'énergie récupérée au niveau des effluents sortants (11) et/ou des distillations subséquentes tel que cela est mentionné dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique US 4 628 136 et US 4 774 378.

15

La déshydrogénation de l'éthylbenzène est généralement opérée aux conditions suivantes :

- température : entre 580°C et 640°C
- pression : entre 0,04 MPa et 0,1 MPa
- 20 - vitesse spatiale (débit volumique de réactif par volume de catalyseur) : 100 à 1000 h<sup>-1</sup>
- le catalyseur utilisé à titre d'exemple a la composition suivante, exprimée en % massique :
  - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 8 à 28%
  - 25 - SnO : 0,3 à 3,1%
  - d'un oxyde alcalin (par exemple de potassium) : 0,6 à 2,8%
  - silice : 0,1 à 2,8%
- le reste étant constitué d'alumine

30 Selon un mode préféré de l'invention, on opérera la colonne à distiller (16) sous pression réduite, typiquement entre 0,025 MPa et 0,035 MPa, et de préférence entre 0,028 MPa et 0,032 MPa, afin de limiter les risques de polymérisation du styrène.

Selon une autre caractéristique du procédé, dans le cas de l'utilisation d'une méthode de séparation par adsorption pour la seconde colonne d'adsorption, l'adsorbant utilisé réalisé dans la colonne (20), peut comprendre une zéolithe X ou Y échangée au sodium, au baryum, au potassium ou au lithium ainsi qu'au potassium et à l'argent. Cette colonne peut contenir au moins 16 lits dont au moins 5 lits dans la deuxième zone.

Le désorbant préféré pour la seconde étape d'adsorption réalisée dans la colonne (20) est le toluène, les diéthylbenzènes ou le naphthalène ainsi que ses dérivés alkyls.

Selon une autre caractéristique de l'invention, dans le cas de l'utilisation d'une méthode de séparation par adsorption pour la deuxième étape de séparation, le rapport volumique de désorbant sur charge dans la seconde étape de séparation pourra être compris entre 0,5 et 3,0, et sera de préférence compris entre 1,4 et 2,0.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on peut opérer la seconde colonne d'adsorption à une température généralement comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 50°C et 150°C, et de manière encore préférée entre 60°C et 100°C, et sous une pression comprise entre la pression de bulle du mélange à la température opératoire choisie et 2 MPa. Au cours de cette seconde étape de séparation, on pourra éventuellement ajouter un inhibiteur de polymérisation.

Selon un mode préféré de l'invention, le raffinat (23b) issu de la seconde étape d'adsorption pourra avantageusement subir une hydrogénation douce avant son introduction dans l'unité de distillation (2) dans le but de saturer le groupe vinylique du styrène éventuellement présent, et ce afin d'éviter une pollution néfaste de la charge entrante dans l'unité de séparation (6). On pourra dans le cas où on ne souhaite pas mettre en œuvre ladite hydrogénation, opérer la colonne (2) de manière à ce que le styrène sorte en fond.

Une autre variante peut consister à augmenter la taille de la colonne d'adsorption, pour une charge donnée, en particulier à introduire un lit de plus dans la zone 3 pour

adsorber plus de styrène et obtenir un meilleur rendement en styrène. De ce fait, le raffinat de cette colonne ne contient sensiblement plus de styrène.

L'étape d'isomérisation, bien que pouvant être réalisée en phase gaz, sera  
5 avantageusement réalisée en phase liquide du fait de la faible quantité d'éthylbenzène, qui sera en règle générale au plus égale à 10% poids et de préférence au plus égale à 5% poids de la charge d'isomérisation.

L'isomérisation en phase liquide pourra être réalisée dans les conditions suivantes (brevet français 2 792 632) : température inférieure à 300°C, de préférence  
10 comprise entre 200 et 260°C, pression inférieure à 4 MPa, de préférence comprise entre 2 et 3 MPa, vitesse spatiale inférieure à 10 h<sup>-1</sup> et de préférence comprise entre 2 et 4 h<sup>-1</sup>. Le catalyseur sera zéolithique, par exemple de type ZSM5.

A titre de comparaison, on rappelle qu'une isomérisation en phase gaz d'un effluent contenant de l'éthylbenzène est réalisée dans des conditions plus sévères (voir le  
15 brevet français FR 2 792 632), à savoir : température supérieure à 300°C et de préférence comprise entre 360°C à 480°C; pression inférieure à 2,5 MPa, et de préférence comprise entre 0,5 et 0,8 MPa; vitesse spatiale inférieure à 10 h<sup>-1</sup> et de préférence comprise entre 0,5 et 6 h<sup>-1</sup>; rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10 et de préférence compris entre 3 et 6.

20

Selon une autre caractéristique du procédé, on peut procéder à la purification par cristallisation de l'extrait issu de la première colonne de séparation (6) préalablement débarrassé du désorbant par la distillation (8a). Cette cristallisation sera  
25 préférentiellement conduite entre +10°C et -30°C comme décrit dans les brevets européens EP-A-531 191 et EP-A-800 499, en une ou plusieurs étapes.

La liqueur mère issue de la cristallisation peut alors être recyclée au niveau de l'alimentation de la colonne d'adsorption en lit mobile simulé (6) de la première zone de séparation. Le solvant de lavage du gâteau de cristaux de paraxylène peut être recyclé à l'alimentation de la colonne d'adsorption en lit mobile simulé (6). Le  
30 solvant de lavage des cristaux est par exemple choisi parmi les solvants suivants : n-pentane, eau, paraxylène purifié ou toluène.



Selon une autre caractéristique du procédé, la colonne d'adsorption chromatographique (et de séparation) (6) peut produire du paraxylène, non pas à au moins 99,7% de pureté avec une faible productivité, mais à au moins 50% de pureté avec une productivité élevée.

- 5 On peut envoyer l'extrait ainsi produit débarrassé du désorbant dans au moins une zone de cristallisation pour délivrer des cristaux de paraxylène et une liqueur mère. Les cristaux de paraxylène sont séparés de la liqueur mère, éventuellement remis en suspension, lavés et récupérés, et la liqueur mère est recyclée au moins en partie dans la colonne d'adsorption (6).
- 10 La cristallisation et les diverses étapes de séparation de la liqueur mère et de purification du paraxylène sont par exemple décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique US 6 147 272 et US 6 111 161 de la Demanderesse.  
Les cristaux formés peuvent être lavés par des solvants de lavage appropriés, le produit de très haute pureté est récupéré et la liqueur de lavage en résultant, qui
- 15 comporte les impuretés, peut être recyclée dans la zone de remise en suspension.  
On maximise de ce fait la productivité de l'unité d'adsorption en relâchant les contraintes de pureté sur le paraxylène issu de l'unité d'adsorption, et en assurant la pureté finale du produit par au moins une étape de cristallisation, cette pureté étant d'au moins 99,7 % et de préférence au moins 99,9 % poids.
- 20 On minimise par ailleurs les coûts opératoires de l'unité d'adsorption parce qu'on peut opérer avec un nombre de lits et un taux de solvant réduits. On peut en effet travailler de préférence avec au plus 24 lits, et de manière préférée avec moins de 20 lits. Il est également possible de minimiser la quantité de désorbant en l'injectant dans la zone 1, et en injectant la charge dans la zone 3 de la colonne
- 25 chromatographique dans un rapport volumétrique désorbant sur charge d'au plus 1,7, par exemple dans un rapport compris entre 0,7 et 1,5 et de manière avantageuse compris entre 1,0 et 1,3.

- Selon une autre caractéristique du procédé on peut opérer la colonne à distiller (2)
- 30 de telle façon qu'une partie au moins de l'orthoxylène soit soutirée en fond de colonne. On peut alors envoyer ce flux contenant des aromatiques à au moins 9 atomes de carbone et de l'orthoxylène vers une colonne à distiller de telle sorte que

l'on soutire en tête un flux d'orthoxyène d'une pureté d'au moins 98,5%, et en fond un flux contenant des aromatiques à au moins 9 atomes de carbone et éventuellement de l'orthoxyène.

## 5 Exemple 1:

L'invention est illustrée par l'exemple suivant donné à titre non limitatif et qui est conforme au schéma de la figure 1.

Une charge ayant la composition du flux (1) à laquelle vient s'ajouter le flux (25) provenant de l'isomérisation est envoyée dans une unité de séparation constituée d'une colonne à distiller (2) ayant 90 plateaux afin d'en éliminer sensiblement tous les aromatiques ayant plus de 8 atomes de carbone. Le flux (3) est ensuite envoyé dans la colonne d'adsorption (6) travaillant en contre courant simulé et qui possède 24 lits répartis comme suit:

15 5 lits en zone 1, 9 lits en zone 2, 7 lits en zone 3 et 3 lits en zone 4. La colonne d'adsorption (6) travaille aux conditions opératoires suivantes: la température est maintenue à 175°C et la pression à l'aspiration de la pompe de recyclage est maintenue à 1 MPa. L'adsorbant utilisé est une zéolithe BaX hydratée. Le désorbant utilisé est du paradiéthylbenzène utilisé dans la proportion volumique désorbant sur charge de 1,3.

On soutire de la colonne (6) un extrait (7a) et un raffinat (7b). L'extrait (7a) est envoyé dans une colonne de distillation d'où est soutiré en tête le flux (9a) qui est constitué de paraxyène à 99,8 % poids de pureté. Le raffinat (7b) est envoyé dans une colonne de distillation d'où est soutiré en tête un flux (9b) contenant 7,06 % poids d'éthylbenzène.

Ce flux d'éthylbenzène est envoyé dans une unité de déshydrogénation qui produit un flux (18) contenant 4,64 % poids de styrène après condensation et distillation.

Les conditions opératoires de l'unité de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène sont les suivantes.

- température : 600°C
- pression : 0,08 MPa

- vitesse spatiale (débit volumique de réactif par volume de catalyseur) :  $300 \text{ h}^{-1}$
- le catalyseur utilisé a la composition pondérale suivante :
  - de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : 13%
  - $\text{SnO}$  : 1,5%
- 5     - oxyde alcalin (par exemple de potassium) : 1%
- silice : 1%
- le reste étant constitué d'alumine

10 Les conditions opératoires de l'hydrogénation douce du raffinat (23b) sont les suivantes :

- température : 20 à  $200^\circ\text{C}$
- pression : 0,1 à 1 MPa
- débit massique de charge par unité de masse de catalyseur : 0,1 à  $10 \text{ h}^{-1}$
- 15   - type de catalyseur : comprenant au moins un support (alumine par exemple) et au moins un métal du groupe VIII de la table périodique des éléments.

Le flux (18) est envoyé dans une colonne d'adsorption (20) travaillant en contre courant simulé et possédant 20 lits répartis comme suit: 4 lits en première zone, 7 lits en deuxième zone, 5 lits en troisième zone, et 4 lits en quatrième zone. La

20 colonne d'adsorption travaille aux conditions opératoires suivantes: la température est maintenue à  $100^\circ\text{C}$  et la pression à l'aspiration de la pompe de recyclage est maintenue à 7 bar. L'adsorbant utilisé est une zéolithe NaY. Le désorbant utilisé est du 1,2-diméthylnaphtalène utilisé dans la proportion volumique désorbant sur charge de 1,6.

25 On extrait de la colonne (20) un extrait (21a) et un raffinat (21b). L'extrait (21a) est envoyé dans une unité de distillation (22a) d'où l'on soutire en tête un flux (23a) contenant 99,8 % poids de styrène. Le raffinat (21b) est envoyé dans une unité de distillation (22b) d'où l'on soutire en tête un flux (23b) envoyé dans une unité d'isomérisation qui est opérée en phase liquide à une vitesse spatiale égale à  $10 \text{ h}^{-1}$ .

30 La température est maintenue à  $200^\circ\text{C}$  et la pression à 2,5 MPa. Le catalyseur est de type ZSM5. Le bilan matière simplifié est donné dans le tableau ci dessous dans lequel les flux sont repérés par un numéro qui a la même signification que celui de la

figure 1. La composition de chaque flux est donnée à partir des éléments suivants en pourcentage poids (tableau 1):

	Fraction de paraxylène	:	PX
	fraction de métaxylène	:	MX
5	fraction d'ortoxylène	:	OX
	fraction d'éthylbenzène	:	EB
	fraction de non aromatiques	:	non Aro
	fraction d'aromatiques en C <sub>9</sub> +	:	C <sub>9</sub> +
	fraction de styrène	:	styrène

10

Tableau 1

N° flux	Débit (g/h)	PX	MX	OX	EB	non Aro	C <sub>9</sub> +	Styrène
1	600,00	20,00	43,50	20,00	15,00	0,50	1,00	0,00
25	1644,48	23,283	50,445	23,283	1,99	0,00	1,00	0,00
3	2222,03	22,63	49,08	22,63	5,52	0,13	0,00	0,00
9a	484,77	99,80	0,08	0,05	0,07	0,00	0,00	0,00
9b	1734,26	1,10	62,86	28,98	7,06	0,00	0,00	0,00
11	1734,26	1,10	62,86	28,98	1,33	0,00	0,00	4,58
18	1714,38	1,11	63,59	29,32	1,34	0,00	0,00	4,64
23a	76,31	0,005	0,10	0,06	0,035	0,00	0,00	99,80
23b	1644,48	1,16	66,29	30,56	1,99	0,00	0,00	0,00

15 \*\* composition après hydrogénation douce du styrène restant dans le raffinat dans les conditions suivantes

- température : 150 °C
- pression : 0,6 MPa
- débit massique de charge par unité de masse de catalyseur : 1 h<sup>-1</sup>
- 20 - catalyseur : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ni : 0,3% poids.

### Exemple 2:

L'invention est illustrée aussi par l'exemple 2 donné à titre non limitatif et qui est conforme au schéma de la figure 2. Les numéros de flux apparaissant dans le tableau ci dessous ont la même signification que ceux apparaissant dans la figure 2.

Une charge ayant la composition du flux (1) à laquelle vient s'ajouter le flux (25) provenant de l'isomérisation est envoyée dans une unité de séparation constituée d'une colonne à distiller (2) ayant 90 plateaux afin d'en éliminer sensiblement tous les aromatiques ayant plus de 8 atomes de carbone. Le flux (3) est ensuite envoyé dans la colonne d'adsorption (6) travaillant en contre courant simulé et qui possède 24 lits répartis comme suit: 5 lits en zone 1, 9 lits en zone 2, 5 lits en zone 3A, 3 lits en zone 3B et 2 lits en zone 4. La colonne d'adsorption (6) travaille aux conditions opératoires suivantes: la température est maintenue à 175°C et la pression à l'aspiration de la pompe de recyclage est maintenue à 1 MPa. L'adsorbant utilisé est une zéolithe BaX hydratée. Le désorbant utilisé est du paradiéthylbenzène utilisé dans la proportion volumique désorbant sur charge de 1,5.

On soutire de la colonne (6) un extrait (7a), un raffinat (7b) et un second raffinat (7c). L'extrait (7a) est envoyé dans une colonne de distillation d'où est soutiré en tête le flux (9a) qui est constitué de paraxylène à 99,8 % poids de pureté. Le second raffinat (7c) est envoyé dans une colonne de distillation d'où est soutiré en tête un flux (9c) qui est renvoyé à l'isomérisation (24). Le raffinat (7b) est envoyé dans une colonne de distillation d'où est soutiré en tête le flux (9b) qui contient notamment 7,42% poids d'éthylbenzène. Ce flux d'éthylbenzène est envoyé dans une unité de déshydrogénation qui produit (après séparation des légers) un flux (18) contenant 4,88 % poids de styrène, le reste étant constitué de C<sub>8</sub> aromatiques dont les concentrations sont données dans le tableau ci-dessous. La déshydrogénation est opérée aux conditions de l'exemple 1.

Le flux (18) est envoyé dans une colonne d'adsorption (20) travaillant en contre courant simulé et possédant 20 lits répartis comme suit: 4 lits en première zone, 7 lits en deuxième zone, 5 lits en troisième zone, et 4 lits en quatrième zone. La colonne d'adsorption travaille aux conditions opératoires suivantes: la température

est maintenue à 120°C et la pression à l'aspiration de la pompe de recyclage est maintenue à 1 MPa. L'adsorbant utilisé est une zéolithe NaY. Le désorbant utilisé est du toluène utilisé dans la proportion volumique désorbant sur charge de 1,6.

On extrait de la colonne (20) un extrait (21a) et un raffinat (21b). L'extrait (21a) est  
 5 envoyé dans une unité de distillation (22a) d'où l'on soutire en tête un flux (23a) contenant 99,8 % poids de styrène. Le raffinat (21b) est envoyé dans une unité de distillation (22b) d'où l'on soutire en tête un flux (23b) envoyé dans une unité d'isomérisation qui est opérée en phase liquide dans les conditions suivantes: la température est maintenue à 200°C et la pression à 2,5 MPa. Le catalyseur est de  
 10 type ZSM5, avec VVH = 10 h<sup>-1</sup>.

Tableau 2

N° flux	Débit (g/h)	Fraction PX	Fraction MX	Fraction OX	Fraction EB	Fraction C <sub>9+</sub>	Fraction Styrène
1	600,00	20,00	44,00	20,00	15,00	1,00	0,00
25	1643,18	24,39	52,42	21,85	1,35	0,00	0,00
3	2237,17	23,28	50,30	21,41	5,01	0,00	0,00
9a	506,10	99,80	0,13	0,056	0,014	0,00	0,00
9b	1492,30	0,96	64,27	27,35	7,42	0,00	0,00
9c	238,77	0,54	69,36	29,52	0,58	0,00	0,00
18	1474,31	0,97	65,05	27,69	1,41	0,00	4,88
23a	69,90	0,005	0,10	0,06	0,035	0,00	99,80
23b	1404,41	1,02	68,28	29,06	1,63	0,00	0,00

\*cette composition est déterminée après hydrogénation du styrène restant dans le raffinat dans les conditions de l'exemple 1.

## 21A

Without further elaboration, it is believed that one skilled in the art can, using the preceding description, utilize the present invention to its fullest extent. The preceding preferred specific embodiments are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limitative of the remainder of the disclosure in any way whatsoever.

In the foregoing and in the examples, all temperatures are set forth uncorrected in degrees Celsius and, all parts and percentages are by weight, unless otherwise indicated.

The entire disclosure of all applications, patents and publications, cited herein and of corresponding French application No. 02/11.700, filed September 20, 2002 is incorporated by reference herein.

The preceding examples can be repeated with similar success by substituting the generically or specifically described reactants and/or operating conditions of this invention for those used in the preceding examples.

From the foregoing description, one skilled in the art can easily ascertain the essential characteristics of this invention and, without departing from the spirit and scope thereof, can make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions.

## REVENDEICATIONS

- 1- Procédé de coproduction de paraxylène et de styrène à haute pureté, à partir d'une charge contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9-C10, le procédé comprenant successivement les étapes suivantes:
  - Une étape de distillation de la charge (1) permettant de séparer les xylènes, réalisée dans une colonne de distillation (2), de laquelle on soutire en tête un flux (3) comprenant la majeure partie du métaxylène, du paraxylène, de l'éthylbenzène et au moins une partie de l'orthoxyène, et de laquelle on soutire en fond un flux (4) contenant les hydrocarbures en C9-C10, et la partie restante de l'orthoxyène,
  - Une étape d'adsorption du flux de tête (3) dans au moins une première colonne d'adsorption (6) fonctionnant en lit mobile simulé et contenant une pluralité de lits d'un adsorbant, de préférence interconnectés en boucle fermée, et ayant une sélectivité différente pour le paraxylène, l'éthylbenzène, le métaxylène et l'orthoxyène, ladite colonne comprenant au moins quatre zones de fonctionnement : une zone 1 de désorption du paraxylène comprise entre le point d'injection d'un désorbant (5) et celui de prélèvement d'un extrait (7a), une zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxyène et du métaxylène comprise entre le point de prélèvement de l'extrait (7a) et celui d'injection de la charge d'adsorption (3), une zone 3 d'adsorption du paraxylène, comprise entre le point d'injection de la charge d'adsorption (3) et celui de soutirage d'un raffinat (7b) et une zone 4 comprise entre le point de soutirage de raffinat (7b) et celui d'injection de désorbant (5),
  - Une étape de distillation de l'extrait (7a) réalisée dans au moins une colonne de distillation (8a), de laquelle on soutire d'une part du paraxylène (9a) pur, de préférence à au moins 99,7% poids de pureté, et d'autre part du désorbant que l'on recycle au moins en partie dans la première colonne d'adsorption,
  - Une étape de distillation du raffinat (7b) dans au moins une colonne de distillation (8b) de laquelle on soutire d'une part du désorbant que l'on recycle en partie au moins dans la première colonne d'adsorption, et d'autre part un raffinat distillé (9b) contenant du métaxylène, de l'orthoxyène et de l'éthylbenzène,



- Une étape de déshydrogénation du raffinat distillé comprenant l'éthylbenzène pour obtenir un effluent contenant du styrène, du métaxylène, de l'orthoxyène, de l'éthylbenzène non converti et des sous produits, réalisée dans au moins une zone de déshydrogénation (10), au cours de laquelle au moins 50 % poids de l'éthylbenzène introduit est converti en styrène,
- Au moins une étape d'élimination de sous-produits dans au moins une colonne à distiller afin de produire un mélange (18) contenant une majorité de styrène, d'éthylbenzène, de métaxylène et d'orthoxyène,
- Une étape de séparation du mélange (18), dans laquelle on produit un premier flux (23a) contenant du styrène à au moins 99,8% poids de pureté, et un deuxième flux (23b) contenant en majorité du métaxylène et de l'orthoxyène,
- Une étape d'isomérisation, dans une unité (24), du deuxième flux (23b), de préférence en phase liquide, dans au moins une zone d'isomérisation, à l'issue de laquelle on récupère du paraxylène (25), de l'orthoxyène et du métaxylène que l'on recycle en amont de la colonne de distillation (2) de la charge.

2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de séparation du mélange (18) est réalisée dans au moins une seconde colonne d'adsorption (20) travaillant en lit mobile simulé, contenant une pluralité de lits d'un adsorbant, de préférence interconnectés en boucle fermée et ayant une sélectivité différente pour le styrène, l'éthylbenzène, le métaxylène et l'orthoxyène, ladite colonne (20) comprenant au moins quatre zones chromatographiques : une première zone, de désorption du styrène, comprise entre le point d'injection d'un désorbant (19) et celui de prélèvement d'un extrait (21a); une deuxième zone, de désorption de l'éthylbenzène, du métaxylène et de l'orthoxyène, comprise entre le point de prélèvement de l'extrait (21a) et celui d'injection d'une charge d'adsorption comprenant ledit mélange (18); une troisième zone, d'adsorption du styrène, comprise entre le point d'injection de la charge (18) et celui de soutirage d'un raffinat (21b), et une quatrième zone comprise entre le point de soutirage de raffinat (21b) et celui d'injection de désorbant (19).

3- Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel on distille l'extrait pour en éliminer le désorbant, on distille le raffinat pour en éliminer le désorbant, et le désorbant récupéré est recyclé au moins en partie dans la seconde colonne d'adsorption.

5

4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la première colonne d'adsorption (6) est opérée en cinq zones de fonctionnement, on soutire de cette colonne un premier raffinat (7b) enrichi en éthylbenzène, et l'on soutire un second raffinat (7c) entre le point de soutirage du premier raffinat (7b) et le point d'injection de désorbant (5), ladite colonne d'adsorption (6) étant alors caractérisée en ce qu'elle comprend : lesdites zones de fonctionnement 1 et 2 de la première colonne d'adsorption (6), une zone 3A d'adsorption du paraxylène comprise entre le point d'injection de la charge et le point de soutirage du premier raffinat, une zone 3B d'adsorption de l'éthylbenzène comprise entre le point de soutirage du premier raffinat et le point de soutirage du second raffinat, une zone 4 comprise entre le point de soutirage du second raffinat et le point d'injection de désorbant.

5- Procédé selon la revendication 4 dans lequel le premier raffinat (7b) est distillé dans une colonne à distiller (8b) afin d'en éliminer sensiblement tout le désorbant, le premier raffinat distillé (9b) étant ensuite envoyé dans la zone de déshydrogénation (10), et le second raffinat (7c) étant ensuite distillé dans une colonne à distiller (8c) afin d'éliminer sensiblement tout le désorbant, le second raffinat distillé (9c) que l'on récupère sensiblement exempt d'éthylbenzène étant ensuite dirigé vers la zone d'isomérisation.

6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'adsorbant utilisé dans la première colonne d'adsorption est une zéolithe X échangée au baryum, ou une zéolithe Y échangée au potassium, ou une zéolithe Y échangée au baryum et au potassium.

7-Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 dans lequel l'adsorbant utilisé dans la seconde colonne d'adsorption est une zéolithe X ou Y échangée au sodium ou au baryum ou au potassium ou au lithium ainsi qu'au potassium et à l'argent.

5

8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le désorbant de la première colonne d'adsorption est choisi dans le groupe formé par le paradiéthylbenzène, le toluène, le paradifluorobenzène et les diéthylbenzènes en mélange.

10

9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8 dans lequel le désorbant de la deuxième colonne d'adsorption, est choisi dans le groupe formé par le toluène, le naphtalène et ses dérivés alkylés.

15

10- Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, dans lequel le rapport volumique de désorbant sur charge pour la première colonne d'adsorption est compris entre 0,5 et 2,5, de préférence entre 1,4 et 1,7, et le rapport volumique de désorbant sur charge pour la seconde colonne d'adsorption par adsorption est compris entre 0,5 et 3,0, de préférence entre 1,4 et 2,0.

20

11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la première étape d'adsorption est conduite à une température comprise entre 20°C et 250°C, de préférence entre 90°C et 210°C et de manière encore préférée entre 160°C et 200°C et sous une pression comprise entre la pression de bulle des xylènes à la

25

température opératoire et 2 MPa.

12- Procédé selon l'une des revendications 2 à 11, dans lequel la seconde colonne d'adsorption est conduite à une température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 50°C et 150°C, et de manière encore préférée entre

30

60°C et 100°C, et sous une pression comprise entre la pression de bulle du mélange à la température opératoire et 2 MPa.

- 13- Procédé selon l'une des revendications 4 à 12 dans lequel la première colonne d'adsorption contient au moins 24 lits, dont au moins 3 lits dans la zone 3B.
- 5 14- Procédé selon l'une des revendications 2 à 13 dans lequel la seconde colonne d'adsorption contient au moins 16 lits, dont au moins 5 lits dans la deuxième zone.
- 10 15- Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel la fraction (9a) est enrichie en paraxylène, à au moins 50% poids de pureté, et est envoyée dans au moins une zone de cristallisation pour délivrer des cristaux de paraxylène et une liqueur mère, les cristaux sont séparés de la liqueur mère, éventuellement remis en suspension, lavés et récupérés, et la liqueur mère est recyclée dans la première colonne de séparation.
- 15 16- Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel on opère la colonne à distiller (2) de telle façon qu'une partie au moins d'une fraction contenant de l'orthoxylène soit soutirée en fond de colonne, on envoie ladite fraction contenant en outre des aromatiques à au moins 9 atomes de carbone vers une colonne à
- 20 distiller de telle sorte que l'on soutire en tête un flux d'orthoxylène d'une pureté d'au moins 98,5% poids, et en fond un flux contenant des aromatiques à au moins 9 atomes de carbone et éventuellement de l'orthoxylène.
- 25 17- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de séparation du mélange (18) utilise une technique de séparation choisie dans le groupe formé par la distillation, la distillation azéotropique, la distillation extractive, l'extraction liquide-liquide, la formation de complexe chimique, la séparation membranaire et leur combinaison.
- 30 18- Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel le deuxième flux (23b) contient en outre du styrène, on hydrogène ce flux dans une zone

d'hydrogénation, et on récupère et envoie un effluent d'hydrogénation dans la zone d'isomérisation.

- 19- Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, dans lequel le deuxième flux  
5 (23b) contient au plus 10% poids d'éthylbenzène et de préférence au plus 5% poids d'éthylbenzène.